

## 5 Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten

- 10 Gegenstand der Erfindung ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung organischer Carbonate.

Dimethylcarbonat und Diphenylcarbonat sind Zwischenprodukte der chemischen Industrie, die in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen eingesetzt werden. So ist Dimethylcarbonat ein Ausgangsmaterial für aromatische Polycarbonate. Dimethylcarbonat wird mit Phenol zum Diphenylcarbonat umgeestert und in einer Schmelzpolymerisation mit Bisphenol zum aromatischen Polycarbonat umgesetzt (Daniele Delledonne; Franco Rivetti; Ugo Romano: "Developments in the production and application of dimethylcarbonate" Applied Catalysis A: General 221 (2001) 241 – 251). Dimethylcarbonat kann zur Verbesserung der Oktanzahl von Benzin eingesetzt werden und umweltproblematische Zuschlagstoffe wie MTBE ersetzen (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and it's Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dabei ist vor allem die leichte biologische Abbaubarkeit, die Ungiftigkeit und die gute Anwendbarkeit als Zuschlagstoff in Benzin zu nennen. Dimethylcarbonat hat eine Reihe von Anwendungen in der chemischen Synthese. Bei Temperaturen bei oder unter der Siedetemperatur von 90°C kann Dimethylcarbonat als Methoxylierungsmittel verwendet werden. Bei höheren Temperaturen um 160°C lässt sich Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel einsetzen (Pietro Tundi; Maurizio Selva: "The Chemistry of Dimethyl Carbonate" Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706 – 716).

Die bis ca. 1980 gebräuchliche Methode zur Herstellung von Dimethylcarbonat war die Alkoholyse von Phosgen mit Methanol (US 2,379,740, Pittsburgh Plate Glass Company 1941) oder (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Volume 4, 758). Die Toxizität des Phosgens und das Entstehen

- 5 von korrosivem Chlorwasserstoff stehen einer umweltbewussten kommerziellen Verwendung im großen Maßstab allerdings entgegen.

Der zur Zeit hauptsächlich eingesetzte Prozess ist die Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff an einem Kupferchloridkontakt, beschrieben  
10 in US 5,210,269 von Enichem (1993). Diese oxidative Carbonylierung verläuft über Kupfermethoxychlorid und eine anschließende Reaktion mit Kohlenmonoxid zu Dimethylcarbonat. Das Hauptproblem dieses Prozesses ist die Deaktivierung des Katalysators durch Wasser. Der desaktivierte Katalysator muss aufwendig regeneriert oder der Wassergehalt im Reaktor klein gehalten werden.

15 Eine Variante der oxidativen Carbonylierung ist eine zweistufige Reaktion über Methylnitrit. In einem Vorreaktor wird Methylnitrit aus Methanol, Stickstoffmonoxid und Sauerstoff synthetisiert, wobei Wasser als Nebenprodukt entsteht. Nach Entfernung des Wassers wird gasförmiges Methylnitrit in einem Festbettreaktor  
20 an einem Palladiumchloridkatalysator mit CO zu Dimethylcarbonat umgesetzt; das entstehende NO wird im Kreis geführt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass der Umgang mit korrosivem Stickstoffmonoxid gefährlich ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Dimethylcarbonat ist die Umesterung eines zyklischen Carbonats mit Methanol. Verfahren mit Ethylen- oder  
25 Propylencarbonat als Ausgangsmaterial sind bekannt (US 4,734,518 Texaco 1988; US 4,691,041 Texaco 1987). Ausgehend vom zyklischen Carbonat kann durch eine Umesterung mit Methanol das Dimethylcarbonat und gleichzeitig jeweils ein Mol des entsprechenden Diols synthetisiert werden. Die Alkylencarbonate lassen sich einfach darstellen. Der Nachteil dieser Methode ist die  
30 Coproduktion von Diolen bei der Herstellung des Dimethylcarbonats.

Die direkte Alkoholyse von Harnstoff mit Methanol ist eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Dimethylcarbonat. Die Synthese verläuft in zwei Schritten  
35 über den Carbamatsäuremethylester zum Dimethylcarbonat. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch das gebildete Ammoniak stark gehemmt. Zur verbes-

- 5      serten Synthese wurden daher chemische und physikalische Methoden vorgeschlagen, um das entstehende Ammoniak zu entfernen.

Auch eine Fällung des entstehenden Ammoniaks durch  $\text{BF}_3$  wurde erfolgreich durchgeführt (US 2,834,799; 1958), ist jedoch angesichts der entstehenden  
10      Salzfrachten unwirtschaftlich.

Das Entfernen des Ammoniaks (US 4,436,668; BASF1984) durch Zugabe von inertem Gas in einer zweiten Stufe lieferte bislang nur ungenügende Umsätze und Selektivitäten. Zur Verbesserung des Prozesses wurde eine zweite Stufe  
15      mit einem Katalysator-Reaktanden Dialkyl-isozyanat-alkoxyzinn (US 5,565,603; Exxon 1996; US 5,561,094; Exxon 1996) eingesetzt, der durch Methanol in situ hergestellt wird. Als Nachteil ist die Bereitstellung und Aufarbeitung des Katalysator-Reaktanden zu nennen.

- 20      Eine Alternative zur direkten Synthese ist der Einsatz eines zyklischen Carbonats (US 5,489,702 Mitsubishi Gas Chemical 1996; US 5,349,077; Mitsubishi Gas Chemical 1994). Hier wird in einem ersten Schritt ein Diol mit Harnstoff umgesetzt und ein zyklisches Alkylencarbonat mit 5 bzw. 6 Ringatomen synthetisiert. Im zweiten Prozessschritt wird das Alkylencarbonat mit Methanol umgeestert. Das Diol kann anschließend im Kreislauf gefahren werden.  
25

Die bei der Alkoholyse hergestellten Zwischenprodukte müssen anschließend mit Methanol umgeestert werden, um das Dimethylcarbonat als Produkt zu erhalten. Die Umesterung ist eine katalysierte Reaktion. Als heterogene Katalysatoren werden basische Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. Oxide eingesetzt. Bei  
30      spiele für Alkali- oder Erdalkalimetalle in Zeolithen sind in US 6,365,767 der Exxon, Beispiele für Metalloxide sind in US 6,207,850 Mobil Oil genannt. Verfahren zur Umesterung von Ethylen- und Propylencarbonaten mit Alkoholen in Gegenstrom-Festbett-Rohrreaktoren mit homogenen oder heterogenen Katalysatoren (US 5,231,212; Bayer 1993; US 5,359,188; Bayer 1994) sowie ein Ver  
35      fahrenspatent zur Synthese über Epoxide mit anschließender Umesterung an bifunktionellen Katalysatoren (US 5,218,135; Bayer 1993) sind ebenfalls bereits

5 bekannt. Die Umesterung von zyklischen Carbonaten mit Alkoholen in einer Reaktivdestillation ist beschrieben (US 6,346,638; Asahi Kasei Kabushiki Kaisha 2002). Eine Reaktivextraktion mit Kohlenwasserstoffen oder Benzin als Phase zur Aufnahme des Dimethylcarbonats und einer polaren Phase aus Alkylencarbonat zur Aufnahme der Alkohole ist aus der US 5,489,703 bekannt.

10

Nur wenige dieser prinzipiell möglichen Synthesewege sind für eine technische und wirtschaftliche Realisierung aussichtsreich. Bei geforderten großen Mengen an Dimethylcarbonat kommen nur solche Verfahren in Betracht, die auch die notwendigen Rohstoffe in genügender Menge preiswert zur Verfügung haben.

15 In den letzten Jahren wurde deshalb verstärkt daran gearbeitet, die Herstellung von organischen Carbonaten, vorzugsweise Dimethylcarbonat, basierend auf Harnstoff und Methanol technisch durchzuführen. Trotz zahlreicher Entwicklungen besitzen die bisher beschriebenen Verfahren zum Teil erhebliche Nachteile, so dass eine elegante technische Route zur Gewinnung von organischen  
20 Carbonaten wie DMC noch aussteht.

Als nachteilig erweist sich bei den bisher beschriebenen Verfahren:

- 25 - Die Reaktion von Harnstoff mit Methanol verläuft über die Zwischenstufe des Carbamates.
- Während der Reaktion wird Ammoniak abgespalten, welches entfernt werden muss.
- 30 - Die Reaktion verläuft wegen der unzureichenden Ammoniakabtrennung nur zu geringen Umsatzgraden.
- Ammoniak kann prinzipiell durch verschiedene Methoden aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, jedoch wird bei den aus dem Stand der  
35 Technik bekannten Verfahren hierbei ein zu entsorgender Feststoff gebildet oder ein großer Teil des eingesetzten Methanols mit ausgetragen.

- 5 - Große Mengen von Methanol müssen im Kreislauf gefahren werden.
- Ein für DMC entwickeltes Verfahren lässt sich nicht ohne Weiteres auf die Synthese anderer Carbonate ausweiten.
- 10 Von Vorteil wäre ein Verfahren, das die Synthese von Dimethylcarbonat und anderen organischen Carbonaten zulässt, ohne dass die oben genannten Nachteile vorhanden sind. Gleichzeitig wäre es wünschenswert, wenn durch ein neues Verfahren die für die Dimethylcarbonatsynthese notwendigen Zwischen-
- 15 produkte einen möglichst hohen Siedepunkt hätten, so dass sie bei der notwendigen Entfernung des Ammoniaks nicht mit entfernt werden. Von besonderem Vorteil wäre, wenn ein Verfahren zur Verfügung stehen würde, welches nicht reine Stoffe als Hilfsstoffe für die Zwischenproduktherstellung verlangen würde, sondern Mischungen zulassen könnte, um einerseits eine verbesserte Löslichkeit für den Harnstoff zu erreichen und andererseits das Siedeverhalten
- 20 positiv zu beeinflussen. Weiter wäre von Vorteil, wenn die hierzu eingesetzten Hilfsstoffe umweltneutral wären.

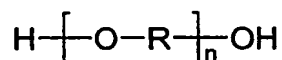
Mit dem hier vorgestellten neuen Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten können diese Ziele erreicht werden.

25

Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten, bei dem Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate (Alkyl-, Aryl-Reste wie Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Benzyl-)

30

- in einer ersten Stufe mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykolen, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I



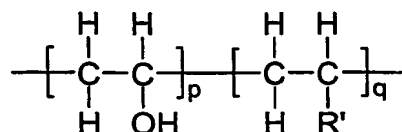
35

(Formel I)

5 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II

10



(Formel II)

in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten

15

oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysator zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt, das dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wird und

20

- in einer zweiten Stufe (Umesterung) die Carbonate und Carbamate der polymeren Alkohole enthaltende Mischung mit einem Alkohol oder einem Phenol unter Bildung von deren Carbonaten und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt wird.

25

Bisher werden für die Herstellung des Zwischenproduktes Carbamat nach dem Stand der Technik monomeres Glykol und monomere Diole mit Harnstoff eingesetzt (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and its Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dies erfolgt in der ersten Stufe, um daraus die Carbonate dieser Alkohole zu erzeugen.

30

5    Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass der Einsatz von polymeren Alkoholen (Polyolen) eine Reihe von wesentlichen Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik aufweist.

10    • Polymere Alkohole und die daraus gebildeten Carbonate und Carbamate besitzen einen wesentlich höheren Siedepunkt als die bisher im Stand der Technik beschriebenen Monoalkohole, Diole und die daraus gebildeten Carbonate und Carbamate. Dies führt dazu, dass bei der Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks durch Strippen oder Vakuum ein fast vollständiger Umsatz bei gleichzeitig minimalen Verlusten an diesen höher  
15    siedenden Alkoholen und Carbonaten bzw. Carbamaten erreicht wird. Dies ist bei Einsatz der nach dem Stand der Technik bekannten Methoden nicht möglich, da beim Strippen auch hohe Anteile der dort verwendeten Alkohole und des Glykolcarbonates bzw. Diolcarbonates mit aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben werden.

20    • Polymere Alkohole besitzen auf Grund ihres wasserähnlichen polaren Aufbaus eine höhere Löslichkeit für Harnstoff, substituierte Harnstoffe, Salze und Ester der Carbamidsäure und ihre N-substituierten Derivate als die bisher verwendeten langkettigen Monoalkohole bzw. Diole, so dass die Umsetzungen in homogener Lösung durchgeführt werden können. Durch die Veränderung der Kettenlänge n und der Größe der Nebengruppen R lassen sich die Löslichkeit und gleichzeitig der Siedepunkt der Mischung gezielt einstellen. Außerdem sind polymere Alkohole bei Temperaturen, bei denen vergleichbar lange Monoalkohole bzw. Diole bereits fest sind, noch flüssig.

30    • Darüber hinaus haben diese Hilfsstoffe eine einstellbare Viskosität, sind wenig korrosiv und eignen sich somit besonders für eine Kreislauffahrweise. Ferner sind sie nicht toxisch und damit umweltneutral

35    • Polymere Alkohole besitzen eine deutlich höhere chemische, thermische und mechanische Stabilität als die bisher verwendeten Stoffe, was für eine Rückführung (Kreislauffahrweise) der dieser Alkohole nach der Rückbildung

- 5 in der zweiten Stufe von großem Vorteil ist, da die Verluste an polymeren Alkoholen aufgrund von Zersetzungs- bzw. thermischen Crackprozessen minimal sind.
- 10 • Normalerweise würde man nicht daran denken, polymere Alkohole für den Zweck der Zwischenproduktbildung einzusetzen, denn polymere Alkohole sind Mehrkomponentenmischungen, die sich verfahrenstechnisch schwieriger handhaben lassen als reine Hilfsstoffe. Die bei Einsatz von polymeren Alkoholen anfallende Mehrkomponentenmischung bereitet in der Regel bei der Weiterverarbeitung Schwierigkeiten. Gerade aber durch den Einsatz von
- 15 polymeren Alkoholen kann hier ein verfahrenstechnischer Vorteil erzielt werden. Denn es hat sich überraschend gezeigt, dass es gar nicht notwendig ist, die anfallende Mehrkomponentenmischung aufzuarbeiten, sondern dass man sie direkt der zweiten Stufe (Umesterung) zuführen kann, ohne dass hierdurch Nachteile entstehen. Denn in der Umesterung mit niederen
- 20 Alkoholen oder Phenolen bilden sich alle anfänglich vorhandenen polymeren Alkohole genau wie die üblicherweise verwendeten Monoalkohole bzw. Di-ole vollständig zurück. Diese können dann wieder der ersten Stufe zugeführt werden (Kreislaufrichtung).
- 25 Eine vorteilhafte Ausgestaltung eines Verfahrens zur Herstellung von organischen Carbonaten ist in Abbildung 1 dargestellt.

Wichtige Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:

- 30 - Umsetzung von Harnstoff, substituierten Harnstoffen, Salzen und Estern der Carbamidsäure und ihre N-substituierten Derivate mit polymeren Alkoholen zu hochsiedenden Carbonaten in einer Stufe.
- Hohe Umsätze und Ausbeuten durch simultanes Entfernen (Strippen mit
- 35 Gas und/oder Dampf bzw. Anlegen von Vakuum) des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks bei minimalen Verlusten von Alkoholen Carbonaten und Carbamaten.



- 5     -     Die Reaktion in der ersten Stufe erfordert keinen Katalysator. Jedoch kann durch den Einsatz basischer Katalysatoren eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden.
- 10    -     Erzeugung der gewünschten Carbonate in einer zweiten Stufe durch einfache Umesterung der hochsiedenden Carbonate aus einer ersten Stufe.
- 15    -     Die als Hilfsstoffe eingesetzten polymeren Alkohole werden im Kreislauf geführt, ohne dass es einer aufwendigen Aufarbeitung bedarf.
- 20    -     Es handelt sich um ein variables Verfahren, das auch zur Herstellung von Carbonaten von geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Alkoholen mit 2 – 10 Kohlenstoffatomen, nicht nur für Dimethylcarbonat, eingesetzt werden kann.
- 25    -     Ebenso kann das Verfahren auch zur Herstellung von Carbonaten von substituierten Phenolen verwendet werden, die 1 – 4 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylgruppen tragen, also nicht nur für die Herstellung von Diphenylcarbonat, weil die Siedepunkte der Zwischenprodukte hoch und weit entfernt von den Siedepunkten der in der Umesterung eingesetzten Alkohole oder Phenole sind. Dadurch ist eine bessere Trennung von Zielcarbonat und zurückgebildeten Hilfsstoffen über einen weiteren Temperaturbereich möglich.

30     Die Wirksamkeit des hier vorgestellten neuen Verfahrens zur Herstellung von organischen Carbonaten soll anhand einiger Beispiele verdeutlicht werden.

35     Das erfindungsgemäße Verfahren wird in beiden Stufen in vorteilhafter Weise bei Temperaturen zwischen 10°C und 270°C durchgeführt. In der ersten Stufe wird unter Normaldruck und Zudosierung eines zum Austreiben des gebildeten Ammoniaks geeigneten Gases oder Dampfes in Gegenwart von Katalysatoren gearbeitet. Hierfür sind alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate der ersten und zweiten Hauptgruppe oder der 1. Bis 8. Nebengruppe des

- 5 Periodensystems, basische Zeolithe oder polymere Ionenaustauscher als Katalysatoren geeignet. Beispielsweise sind Magnesium- oder Zinkkatalysatoren, die sowohl als Oxid oder auch als Acetat eingesetzt werden können katalytisch wirksam. Eine wichtiger Einflußgröße ist die Entfernung des Ammoniaks durch Strippen mit Gas, Dampf oder Vakuum.

10

Die zweite Stufe beinhaltet die Umesterung des Carbonats oder Carbamates mit einem Alkohol oder einem Phenol und kann in Anwesenheit der gleichen basischen Katalysatoren wie die erste Stufe durchgeführt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von quaternären Ammoniumsalzen wie

- 15 Tetrabutylammoniumacetat oder Tetrabutylammoniumbromid oder Magnesiummalkoholaten erwiesen. Die Umesterung ist eine Gleichgewichtsreaktion, deren Lage eher auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt, so dass eine simultane Reaktion und Stofftrennung sinnvoll ist. Temperaturen zwischen 10°C und 270°C erlauben eine relativ zügige Umsetzung in dieser Stufe.

20

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Versuche im einzelnen erläutert.

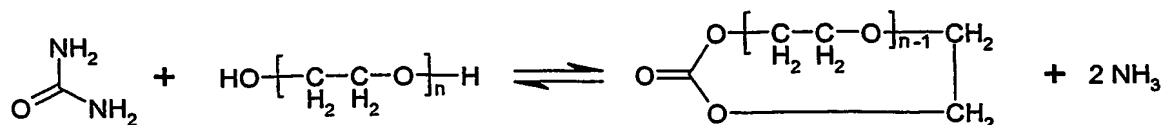
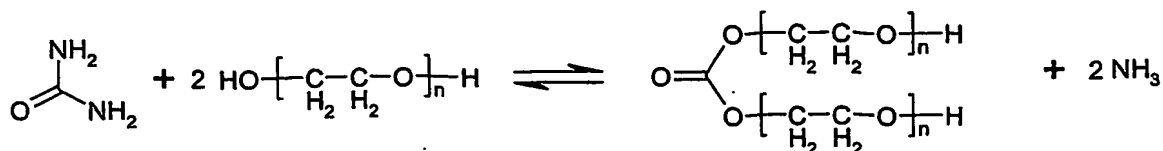
### **Versuchsaufbau und Durchführung**

- 25 Alle Versuche zur Umsetzung des in einem polymeren Alkohol gelösten Harnstoffes wurden in einem 150 ml Glasdoppelmantelreaktor mit Heizmantel, Begasungseinrichtung und Rückflusskühler durchgeführt. Ein Tropfenabscheider vor dem Eintritt in den Rückflusskühler verhinderte den Austrag von mitgerissener Flüssigkeit. Als Strippgas wurde Stickstoff eingesetzt. Vakuum konnte über
- 30 eine angeschlossene Membranpumpe eingesetzt werden. Proben wurden diskontinuierlich gezogen.

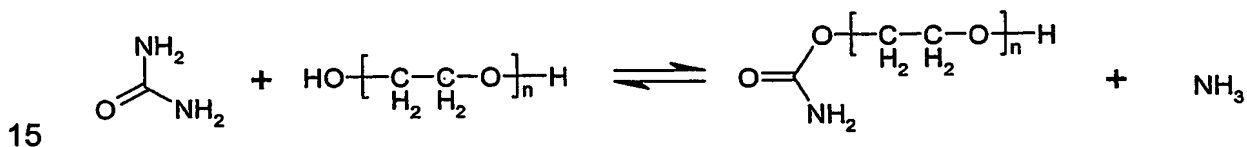
### **Untersuchungen mit Polyethylenglykol**

- 35 Polyethylenglykol ist als Reaktand geeignet, da er eine Reihe interessanter Eigenschaften aufweist. Die Umsetzung dieses zweiwertigen Alkohols mit Harn-

- 5 stoff kann prinzipiell zwei Produkte erzeugen. Diese beiden langkettigen Carbonate sind:



- 10 Beide Carbonate eignen sich für die Umesterung in der zweiten Stufe mit Methanol zum gewünschten Produkt. Die Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion zum zyklischen Carbonat wahrscheinlicher ist, da die Reaktion in einem Verhältnis von 1 Mol Harnstoff zu 1 Mol Polyethylenglykol abläuft. In beiden Fällen ist das Carbamat als Zwischenprodukt zu beobachten:



### Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren

- 20 Die in der Patentliteratur genannten Katalysatoren umfassen eine Reihe von Metalloxiden. In den erfindungsgemäß durchgeführten Versuchen kamen pulverförmige Oxide und Acetate zum Einsatz. Diese wurden in Massenverhältnissen zwischen 5 und 25 Gewichtsprozent eingesetzt. Titandioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Magnesiumacetat wurden als mögliche Katalysatoren untersucht.

25

Dabei zeigten sich nur geringe Unterschiede in den Reaktionsverläufen für diese verschiedenen Katalysatoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit war auch bei 150°C sehr gering und selbst nach 16 Stunden kein Ende der Umsetzung absehbar. Die Beschleunigung der Reaktion war bei Magnesiumacetat, Magnesi-

- 5 umoxid und Zinkoxid nahezu gleich groß. Diese Verbindungen zeigten eine deutlich bessere katalytische Aktivität als Titanverbindungen.

Eine Erhöhung der Katalysatormenge wurde untersucht, brachte aber nicht den erhofften Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei 150°C war so gut  
10 wie kein Unterschied zwischen den Versuchen mit 6 bzw. 20 g Magnesiumacetat zu erkennen. Auch bei höherer Temperatur von 200°C war nach einer anfänglich schnelleren Produktentwicklung kein gravierender Unterschied in der erhaltenen Produktmenge zu erkennen.

### 15 **Variation der Temperatur**

Vorversuche an Reaktionen von Harnstoff mit Polyethylenglykol haben gezeigt, dass unterhalb von etwa 140°C so gut wie keine Reaktion zu beobachten ist. Als minimale Versuchstemperatur wurden daher 150°C gewählt. Bei den Ver-  
20 suchen mit Titandioxid wurde ein eher moderater Stickstoffvolumenstrom zum Austreiben des Ammoniaks verwendet. Ein deutlicher Einfluss der Reaktionstemperatur beim Anheben des Levels von 150 auf 200°C ist im Verlauf des zeitlichen Konzentrationsverlaufes des Polyethylenglykols nicht zu erkennen. Es zeigte sich, dass bei 200°C nach ca. 5 Stunden ein nahezu vollständiger Um-  
25 satz erreicht wurde, während bei 150°C sehr wenig Produkt entstanden ist.

### **Einsatz von Vakuum oder Strippgas (Stickstoff)**

Als Haupteinflussparameter für die Umsetzung von Harnstoff mit Polyethylen-  
30 glykol wurde das Austreiben des gebildeten Ammoniaks aus der Reaktionsmischung durch Vakuum oder Strippen mit Stickstoff identifiziert. Das Arbeiten unter Vakuum wurde mit zwei Versuchen bei einem Druck von 300 mbar untersucht. Es konnte eine merkliche Verbesserung des Umsatzverhaltens im Vergleich zur Reaktion ohne Austreiben des gebildeten Ammoniaks bei Umge-  
35 bungsdruck festgestellt werden. Noch bessere Ergebnisse ergaben sich bei der Begasung der Reaktionsmischung mit Stickstoff. Eine Variation des Volumen-

- 5       stroms zeigte einen deutlichen Einfluss auf die Umsetzung von Harnstoff mit Polyethylenglykol.

Die anschließende Umesterung der polymeren Carbonate und Carbamate wurde mit Methanol bzw. Phenol in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen  
10       bzw. Magnesiummethylat durchgeführt, wobei nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte die gewünschten Carbonate erhalten werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Gewinnung von organischen Carbonaten über die Zwischenstufe einer Mischung organischer Carbonate und  
15       Carbamate mit polymeren Resten durch die Reaktion von Harnstoff oder Harnstoffderivaten mit polymeren Alkoholen wie Polyethylenglykol bei Normaldruck, Temperaturen von bis zu 270°C und Zugabe von bis zu 5 Gewichtsprozent von alkalisch reagierenden Katalysatoren möglich. Die in der ersten Stufe erhaltenen Produkte sind ausschließlich organische Carbonate und Carbamate der  
20       entsprechenden polymeren Alkohole. Bei Reaktionszeiten von etwa 5 Stunden wurden Umsätze von über 90% erzielt.

Eine wichtige Einflussgröße für die Erzielung hoher Umsätze ist der Volumenstrom des Strippgases. Bei ausreichend hohen Volumenströmen ist die Entfernung des Ammoniaks nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.  
25

Die Umsetzung des in der ersten Stufe erzeugten Carbonats oder Carbamats mit Methanol verläuft mit einem basischen Katalysator bei Anwendung eines leicht erhöhten Drucks von ca. 6 bar bei einer Temperatur von ca. 140°C relativ  
30       schnell ab. Das Gleichgewicht ist nach weniger als 1 Stunde im Batchbetrieb eingestellt. Als Katalysator wurde ein quaternäres Ammoniumsalz eingesetzt, welches gute katalytischen Eigenschaften zeigte. Noch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten wurden durch Verwendung von Magnesiummethylat erreicht.

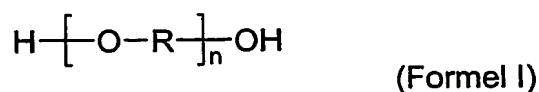
35       Bei der erfindungsgemäßen Koppelung beider Stufen wird der als Hilfsalkohol verwendete polymere Alkohol nach Abtrennung des Dimethylcarbonats oder des Diphenylcarbonats in die erste Stufe wieder zurückgeführt. Durch die Füh-

- 5    rung des Verfahrens im Kreislauf werden Verluste des polymeren Hilfsalkohols vermieden, so dass das Verfahren als außerordentlich wirtschaftlich anzusehen ist.

## 5 Patentansprüche:

10 1. Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate

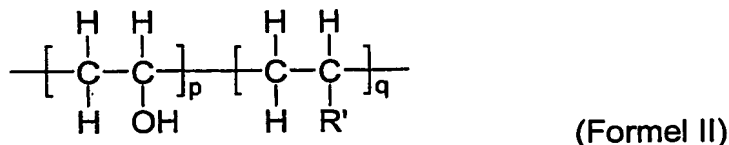
- in einer ersten Stufe mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykole, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I



20 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten, oder

- mit vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II

25



in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten,

30

- oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysators zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt,

5 und gleichzeitig das dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wird,

10 und in einer zweiten Stufe (Umesterung) eine die Carbonate und Carbamate der polymeren Alkohole enthaltende Mischung mit einem Alkohol oder einem Phenol unter Bildung von deren Carbonaten und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt werden.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in der zweiten Stufe zurückgebildeten polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II vollständig oder teilweise wieder der ersten Stufe zugeführt werden.

20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass beide Stufen bei Temperaturen zwischen 10° und 270°C durchgeführt werden.

25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass in beiden Stufen alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate mit Elementen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb, VIIIb, des Periodensystems, basische Zeolithe, polymere Ionenaustauscher oder Tetraalkylammoniumsalze oder Triphenylphosphine oder tertiäre Amine als Katalysatoren eingesetzt werden.

30 5. Verfahren zur Herstellung von Dimethylcarbonat und/oder anderer organischer Carbonate nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der zweiten Stufe Methylalkohol und/oder geradkettige oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder zyklische Alkohole mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Phenol und/oder substituierte Phenole  
35 verwendet werden, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylgruppen tragen und/oder aromatische Alkohole, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen



- 5 und /oder Heteroatome enthaltende Alkohole und/oder eine Mischung dieser Stoffe verwendet werden.

5

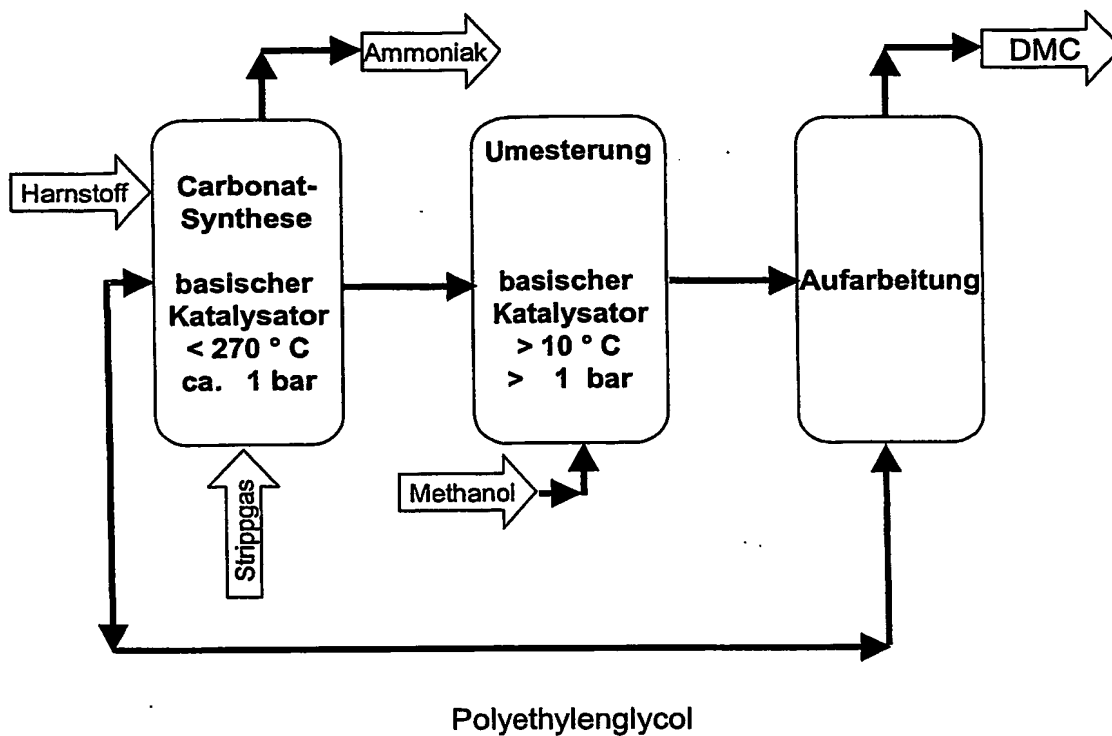


Abb. 1: Beispiel für eine verfahrenstechnische Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung organischer Carbonate, Beispiel DMC-Herstellung

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007911

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07C68/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C07D C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 638 541 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 15 February 1995 (1995-02-15) page 3, line 23 - line 46 page 5, line 8 - line 10 page 5, line 35 - line 42 & US 5 489 702 A (KIMIZUKA KEN-ICHI ET AL) 6 February 1996 (1996-02-06) cited in the application	1
A	EP 0 041 622 A (BASF AG) 16 December 1981 (1981-12-16) page 2, line 6 - line 29 page 3, line 1 - line 5 page 4, paragraph 2 page 5, line 10 - line 12 page 8, paragraph 2 - page 9, paragraph 2 & US 4 436 668 A (HARDER WOLFGANG ET AL) 13 March 1984 (1984-03-13)	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">2 November 2004</div>	Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">11/11/2004</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Kardinal, S</div>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007911

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 866 051 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 23 September 1998 (1998-09-23) the whole document -----	1
A	EP 0 478 073 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 1 April 1992 (1992-04-01) claims 4,5 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007911

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0638541	A	15-02-1995	JP 3374863 B2	10-02-2003
			JP 7053470 A	28-02-1995
			DE 69409595 D1	20-05-1998
			DE 69409595 T2	27-08-1998
			EP 0638541 A1	15-02-1995
			US 5489702 A	06-02-1996
US 5489702	A	06-02-1996	JP 3374863 B2	10-02-2003
			JP 7053470 A	28-02-1995
			DE 69409595 D1	20-05-1998
			DE 69409595 T2	27-08-1998
			EP 0638541 A1	15-02-1995
EP 0041622	A	16-12-1981	DE 3021554 A1	24-12-1981
			DE 3162857 D1	03-05-1984
			EP 0041622 A1	16-12-1981
			JP 1049698 B	25-10-1989
			JP 1566977 C	25-06-1990
			JP 57026645 A	12-02-1982
			US 4436668 A	13-03-1984
US 4436668	A	13-03-1984	DE 3021554 A1	24-12-1981
			DE 3162857 D1	03-05-1984
			EP 0041622 A1	16-12-1981
			JP 1049698 B	25-10-1989
			JP 1566977 C	25-06-1990
			JP 57026645 A	12-02-1982
EP 0866051	A	23-09-1998	JP 10259166 A	29-09-1998
			JP 10279536 A	20-10-1998
			JP 11060541 A	02-03-1999
			DE 69801609 D1	18-10-2001
			DE 69801609 T2	04-07-2002
			EP 0866051 A1	23-09-1998
			US 6031122 A	29-02-2000
EP 0478073	A	01-04-1992	CA 2051488 A1	21-03-1992
			EP 0478073 A2	01-04-1992
			JP 6025103 A	01-02-1994
			MX 9101179 A1	04-05-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007911

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C68/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C C07D C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 638 541 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 15. Februar 1995 (1995-02-15) Seite 3, Zeile 23 - Zeile 46 Seite 5, Zeile 8 - Zeile 10 Seite 5, Zeile 35 - Zeile 42	1
A	& US 5 489 702 A (KIMIZUKA KEN-ICHI ET AL) 6. Februar 1996 (1996-02-06) in der Anmeldung erwähnt	1
A	EP 0 041 622 A (BASF AG) 16. Dezember 1981 (1981-12-16) Seite 2, Zeile 6 - Zeile 29 Seite 3, Zeile 1 - Zeile 5 Seite 4, Absatz 2 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 12 Seite 8, Absatz 2 - Seite 9, Absatz 2 & US 4 436 668 A (HARDER WOLFGANG ET AL) 13. März 1984 (1984-03-13)	1
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007911

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 866 051 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 23. September 1998 (1998-09-23) das ganze Dokument	1
A	EP 0 478 073 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 1. April 1992 (1992-04-01) Ansprüche 4,5	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0638541 A	15-02-1995	JP 3374863 B2	10-02-2003
		JP 7053470 A	28-02-1995
		DE 69409595 D1	20-05-1998
		DE 69409595 T2	27-08-1998
		EP 0638541 A1	15-02-1995
		US 5489702 A	06-02-1996
US 5489702 A	06-02-1996	JP 3374863 B2	10-02-2003
		JP 7053470 A	28-02-1995
		DE 69409595 D1	20-05-1998
		DE 69409595 T2	27-08-1998
		EP 0638541 A1	15-02-1995
EP 0041622 A	16-12-1981	DE 3021554 A1	24-12-1981
		DE 3162857 D1	03-05-1984
		EP 0041622 A1	16-12-1981
		JP 1049698 B	25-10-1989
		JP 1566977 C	25-06-1990
		JP 57026645 A	12-02-1982
		US 4436668 A	13-03-1984
US 4436668 A	13-03-1984	DE 3021554 A1	24-12-1981
		DE 3162857 D1	03-05-1984
		EP 0041622 A1	16-12-1981
		JP 1049698 B	25-10-1989
		JP 1566977 C	25-06-1990
		JP 57026645 A	12-02-1982
EP 0866051 A	23-09-1998	JP 10259166 A	29-09-1998
		JP 10279536 A	20-10-1998
		JP 11060541 A	02-03-1999
		DE 69801609 D1	18-10-2001
		DE 69801609 T2	04-07-2002
		EP 0866051 A1	23-09-1998
		US 6031122 A	29-02-2000
EP 0478073 A	01-04-1992	CA 2051488 A1	21-03-1992
		EP 0478073 A2	01-04-1992
		JP 6025103 A	01-02-1994
		MX 9101179 A1	04-05-1992